

SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO DE ESTIRENO-*b*-ÁCIDO METACRÍLICO VÍA ATRP EMPLEANDO EL CATALIZADOR $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})(\text{PPh}_3)$

G. de Luna Guajardo*, J. R. Torres Lubián, C. V. Reyes Castañeda

Centro de Investigación en Química Aplicada Blvd. Enrique Reyna 140, Saltillo Coah.

C.P. 25100 México. lunagg@posgrado.ciqqa.mx, rtorres@ciqa.mx

Resumen: Los copolímeros en bloque anfífilos son materiales importantes en diversos campos de la ciencia tales como los coloides y la bioquímica, así como en aplicaciones industriales. En vista de la amplia variedad de monómeros que son aplicables al proceso radicalico viviente basado en un metal de transición, fue de interés para nuestro grupo explorar la actividad catalítica del complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})(\text{PPh}_3)$ (**1**) en la síntesis del copolímero en bloques poli(estireno)-*b*-poli(ácido metacrílico) (PS-*b*-PAMA), vía ATRP

Introducción: La polimerización radicalica por transferencia de átomo (ATRP) es un tópico de actual interés debido a que provee control en la composición de polímeros y copolímeros, control en el crecimiento del peso molecular y polímeros con distribuciones de pesos moleculares estrechos.^{1,2}

Un sistema ATRP está compuesto de un halogenuro de alquilo (R-X) como iniciador, un complejo de metal de transición como catalizador $[\text{M}_t^n(\text{L})_m]$ (M_t = metal de transición, L = ligante) y un monómero a polimerizar. El mecanismo de ATRP consiste en el rompimiento homolítico del enlace carbón-halógeno del iniciador promovido por el complejo de metal de transición para generar un radical que iniciará y propagará la polimerización y el complejo metálico con un estado de oxidación $n+1$. En la reacción inversa el complejo metálico transfiere el átomo de halógeno al radical propagante desactivándolo temporalmente (especie durmiente) y regenerando el complejo metálico en su estado original. Esto genera una reacción de equilibrio dinámico entre radicales activos y “radicales” temporalmente desactivados. La baja concentración de radicales en el medio reduce considerablemente las reacciones de terminación permitiendo el crecimiento controlado de las cadenas poliméricas. Muchos monómeros vinílicos han sido usados para la preparación de, tanto homopolímeros tradicionales, como de copolímeros al azar, copolímeros en bloques/injertados y copolímeros en gradiente. Añadiendo que ATRP también muestra su potencial en la síntesis de una variedad de nuevas arquitecturas macromoleculares bien definidas tales como macromoléculas dendríticas³, en peine⁴ y estrella además de su notable tolerancia a grupos funcionales.^{1,2,5,6}

Recientemente, se han reportado síntesis de copolímeros en bloques anfífilos y el estudio de sus propiedades fisicoquímicas.⁷ Con respecto a los monómeros hidrofílicos. Matyjaszewski y colaboradores han reportado las copolimerizaciones bien controladas de 2-hidroxietil acrilato⁸ en medio acuoso a 90 °C, 2-(dimetilamino) etil metacrilato⁹ a 23 °C en masa o medio no acuoso y 4 vinil-piridina¹⁰ en medio alcohólico a 40 °C. Armes y colaboradores describieron la polimerización de monometoxi oligo (óxido de etileno) metacrilato¹¹ (OEGMA) en medio acuoso a 20 °C.

La polimerización por ATRP de monómeros ácidos ha dado, generalmente, más problemas debido principalmente al envenenamiento del catalizador, por lo que se ha recurrido a estrategias para proteger al grupo ácido.¹² Sin embargo Armes y colaboradores demostraron que el ácido metacrílico¹³ puede polimerizarse en su forma de sal de sodio por ATRP en solución acuosa. Otros grupos de investigación usaron

grupos protectores más estables como el ter-butildimetilsilicio (TBDMS) para proteger el grupo funcional hidroxilo y para grupos funcionales aminos, emplearon el grupo ter-butiloxycarbonilo.¹⁴

Se ha reportado que el complejo $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\eta^2\text{-CH}_2=\text{CHCN})(\text{PPh}_3)$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) (**1**) promueve la polimerización controlada de estireno usando el 2-bromopropionato de etilo como iniciador.¹⁵ Interesados en explorar la actividad catalítica de **1** en la síntesis de copolímeros en bloques, reportamos la obtención del copolímero poli(estireno)-b-poli(ácido metacrílico) (PS-*b*-PAMA).

Sección experimental

Materiales.

La purificación del Estireno (St) se hizo por bidestilación con hidruro de calcio (CaH_2), bajo presión reducida. Los monómeros se usaron hasta con una semana de almacenamiento bajo atmósfera de argón a -10°C , protegidos de la luz y purgados con N_2 por 10 minutos antes de usarlos. El 2-bromopropionato de etilo y la dibutilamina fueron adquiridos en Aldrich y usados directamente sin ningún tratamiento de purificación:

Síntesis del monómero etoxietil metacrilato (EEMA).¹⁶

En un matraz bola de 100 mL se mezclaron 0.4 mol (38.3 ml) de etil vinil éter y 6.67×10^{-4} mol (66.67 mg) de ácido fosfórico como catalizador, se enfrió la mezcla a 0°C posteriormente se adicionaron lentamente 0.33 mol (28.4 ml) de ácido metacrílico. La mezcla fue agitada por 48 h a temperatura ambiente. Se adicionó bicarbonato de sodio y posteriormente el crudo de reacción fue filtrado. Inmediatamente después se evaporó el exceso de etil vinil éter a vacío y el residuo fue destilado a vacío en presencia de fenotiazina como inhibidor. Rendimiento de alrededor del 90%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , t.a., δ en ppm): 1.21(t, 7Hz, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$); 1.43(d, 5Hz, 3H, $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)$); 1.95(s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 3.47-3.77(m, 2H, $-\text{OCH}_2-$); 5.59(s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 5.99(q, 5Hz, 1H, $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)$); 6.15(s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$).

Síntesis del macroiniciador (PS- α,β -funcionalizado).

En un Schlenk de llave de teflón se añadió 1.02×10^{-4} mol (60 mg) del complejo **1** y se dejó en vacío, mientras tanto en otro Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule se agregaron 0.0408 mol (4.467 ml) de estireno y 2.1 ml de tolueno; se desgasificó tres veces con ciclos de vacío/argón a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadieron mediante jeringas 2.04×10^{-4} mol (26.5 μl) de 2-bromopropionato de etilo (EBP) y 1.02×10^{-3} mol (171.6 μl) de dibutilamina, luego se transfirieron al schlenk de reacción, estando ambos en atmósfera de argón. Enseguida el tubo fue desgasificado por medio de tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante a 90°C por 14.5 h. El crudo de reacción fue disuelto en CHCl_3 y el polímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 270 mL de metanol industrial, para después ser filtrado. El polímero obtenido fue secado a 40°C por una noche. La conversión fue determinada por gravimetría y por $^1\text{H-RMN}$. El polímero se obtuvo como un polvo blanco. El producto fue analizado por $^1\text{H-RMN}$. (58% de rendimiento y un $M_n = 12900$)

Síntesis de los copolímeros en bloques PS-*b*-PEEMA y PS-*b*-PAMA.

En un Schlenk de llave de teflón se añadieron 1.022×10^{-5} mol (6 mg) de catalizador y 2.044×10^{-5} mol (217.7mg) del macroiniciador de PS y se dejó a vacío mientras tanto en otro Schlenk de llave de vidrio con tapón de hule se agregaron 0.1 ml de tolueno,

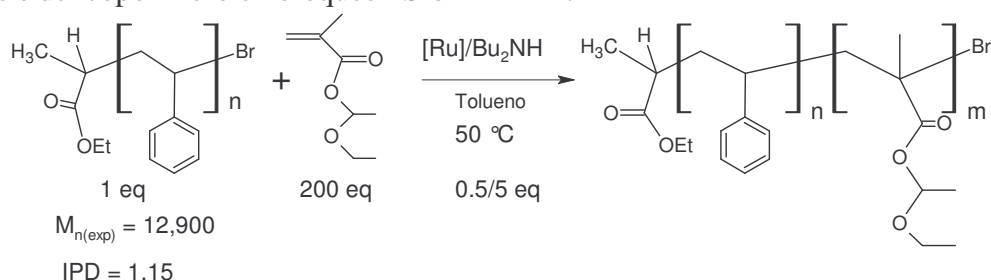
2.044×10^{-3} mol (335 μ l) de EEMA y se degasificó la solución con ciclos de vacío/argón a temperatura ambiente, inmediatamente después se añadió mediante una jeringa 1.022×10^{-4} mol (17 μ l) de dibutilamina, luego se transfirieron al schlenk de reacción, estando ambos en atmósfera de argón. Enseguida el tubo fue degasificado por medio de tres ciclos de congelamiento/vacío/descongelamiento y finalmente el tubo se colocó en un baño de recirculación de aceite a temperatura constante a 50 °C. La polimerización fue interrumpida a las 48 h sacando el schlenk del baño y enfriándolo a temperatura ambiente. El crudo de reacción fue disuelto en CHCl_3 y el polímero precipitado adicionando la solución gota a gota a un vaso de precipitados conteniendo 90 mL de metanol industrial, para después ser filtrado. El polímero obtenido fue secado a 40 °C por una noche. La conversión fue determinada por gravimetría y por ^1H -RMN. El copolímero se obtuvo como un polvo color crema. El producto fue analizado por IR, GPC y ^1H -RMN.

Posteriormente el PEEMA fue sometido a calentamiento de 160 °C por 3h a vacío, para la eliminación del grupo protector hemiacetal y obtener el copolímero PS-b-PAMA. El producto final quedó como un polvo café claro insoluble en acetona y cloroformo, soluble en metanol caliente y DMSO. Se caracterizó por GPC, IR y ^1H -RMN.

Resultados y Discusión

La estrategia de síntesis del copolímero PS-b-PAMA fue la siguiente; primero se sintetizó PS bien controlado vía ATRP con el complejo (1) como catalizador,¹⁵ para usarlo como macroiniciador en la copolimerización con EEMA. La caracterización del PSt obtenido es la siguiente; $M_{n(\text{GPC})} = 12,900$, IPD = 1.15 y funcionalizado en el extremo alfa con bromo. Segundo, proteger la función ácida del ácido metacrílico formando el grupo éster hemiacetal por reacción con etil-vinil eter,¹⁶ con el objeto de que el grupo ácido no envenene al catalizador (1), ya que se sabe que los ácidos orgánicos son buenos ligantes en la complejación de metales.¹² Tercero, la copolimerización entre PS y EEMA en presencia del complejo (1) como catalizador y Bu_2NH como aditivo para generar el copolímero en bloques PS-b-PEEMA. Cuarto, la desprotección del grupo hemiacetal en el copolímero PS-b-PEEMA por tratamiento térmico para generar el copolímero anfifílico PS-b-PAMA.

En el esquema-1 se muestra la estequiometría y condiciones de reacción usadas para la síntesis del copolímero en bloques PS-b-PEEMA.



Esquema-1. Estequiometría de la reacción de copolimerización en bloques entre PSt y EEMA.

Al final de 48 h de reacción el copolímero fue aislado y purificado para caracterizarlo por ^1H -RMN y GPC. En la figura-1a se muestra el espectro de protón con las asignaciones de las señales principales, concluyéndose que se obtuvo el copolímero deseado.

La composición molar del copolímero se determinó por la relación de integración de la señal del metino del ester hemiacetal respecto a la señal de los hidrógenos aromáticos del fragmento poliestireno, resultando de 43(PS)/57(PEEMA).

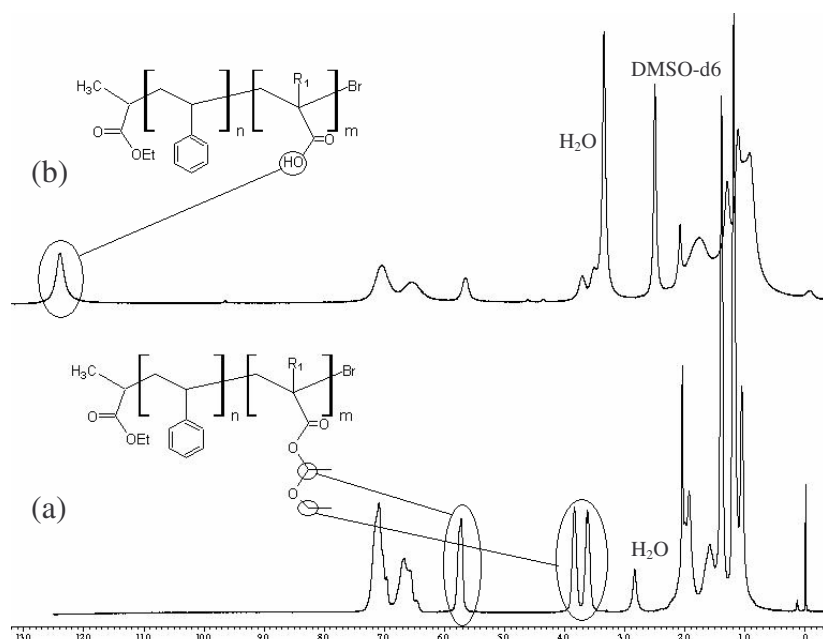


Figura-1. (a) Espectro de ^1H -RMN (acetona- d_6 , t.a.) del copolímero PS-b-PEEMA. (b) Espectro de ^1H -RMN (DMSO- d_6 , t.a.) del copolímero PS-b-PAMA.

En el análisis de pesos molecular por GPC del copolímero PS-b-PEEMA, dio un $M_{n(\text{GPC})\text{IR}} = 29,400$ y un valor de IPD de 1.99, contra estándares de PS. En la figura 2 podemos ver las curvas del PS macroiniciador y la del copolímero PS-b-PEEMA, esta última se aprecia que es ancha y bimodal lo que nos indica que el copolímero en bloques esta mezclado, posiblemente con macroiniciador o con el dímero del macroiniciador. Por lo que hace falta realizar ensayos de purificación como la extracción con solventes de baja a alta polaridad o la precipitación selectiva.

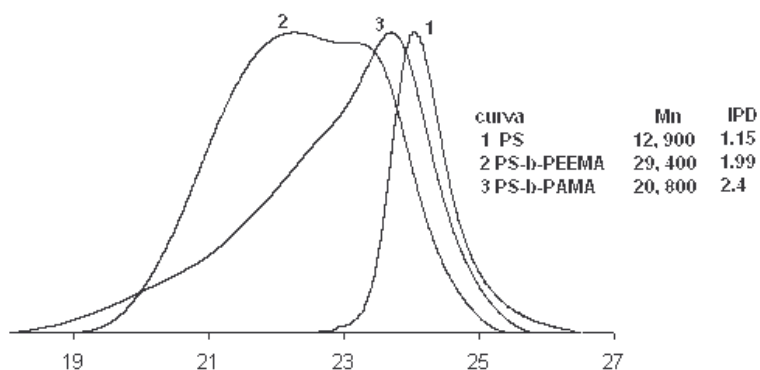


Figura-2. Curvas de GPC del PS macroiniciador y de los copolímeros PS-b-PEEMA y PS-b-PAMA normalizadas, con sus respectivas $M_{n(\text{GPC})}$, y M_w/M_n

En el estudio de DSC del copolímero PS-b-PEEMA, se observan dos T_g 's, una en 65°C y otra en 102.8°C , ésta última asignada a la T_g del PS, por comparación con la determinada en el PS macroiniciador con un valor de 102°C . Así, por diferencia, la T_g en 65°C corresponde a la del bloque PEEMA, aunque falta corroborarlo por comparación con la del homopolímero de EEMA.

Posteriormente, el copolímero PS-b-PEEMA fue sometido a calentamiento de 160 °C, a vacío, por 3h, para eliminar el grupo protector hemiacetal y así generar el copolímero PS-b-PAMA. Después de la desprotección, el copolímero queda como un polvo café claro que fue insoluble en cloroformo y acetona, soluble en metanol caliente y en DMSO.

En el espectro de ¹H-RMN (figura 1b) se observa la disminución considerable de las señales características del PEEMA a 3.4-3.9 y 5.6-5.8 (en acetona-d₆), asignados a las moléculas del ester hemiacetal y la aparición de la señal característica de la función ácido a 12.4 ppm del PAMA (figura 1b). Como puede observarse la desprotección de grupo ácido no es total. La composición molar del copolímero determinada por la integración de las señales respectivas fue de 26 % de PS y 74 % de PEEMA.

El análisis por GPC del copolímero desprotegido dio un M_{n(GPC)}IR = 20,800 presentando además IPD = 2.4. En la figura 2 se comparan las curvas de GPC de los copolímeros PS-b-PEEMA, PS-b-PAMA y PS(macroiniciador), es evidente la anchura y la multimodalidad en las curvas de los copolímeros. En la curva del copolímero PS-b-PAMA se observa la disminución de la zona de altos pesos moleculares correspondientes al copolímero protegido. Sin embargo, la anchura de la curva nos indica contaminación del copolímero, siendo necesario realizar la purificación de éste.

En el análisis por DSC se observaron las mismas transiciones T_g = 65 y T_g = 102 °C que en el copolímero PS-b-PEEMA, además de la T_g = 181 °C asignada al bloque de PAMA. Sin embargo, se sigue presentando la T_g cercana a 65 °C del bloque protegido ya que la desprotección no fue al 100%, (como se evidencia en el espectro de ¹H-RMN).

Conclusiones: El complejo (1) en conjunción con Bu₂NH como aditivo, resultó activo para promover la copolimerización en bloques de PS-b-PEEMA. El análisis por ¹H-RMN, GPC y DSC apoyan la formación del copolímero de forma controlada. La desprotección térmica del grupo ester hemiacetal no ocurre tan fácil como se ha reportado por otros grupos de investigación¹⁶. Durante el proceso de desprotección se ha observado la formación anhídridos cíclicos de seis miembros del tipo glutámico¹⁷.

Agradecimientos: Al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por el apoyo que me brindan al realizar mi tesis doctoral. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el proyecto C01-40422 y la beca otorgada (176089).

Referencias:

- ¹ J. S. Wang; K. Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**,117,5614.
- ² K. Matyjaszewski; J. S. Wang *Macromolecules* **1995**, 28,7901.
- ³ J. L. Hedrich; M. Trollsås; C.J. Hawker; B. Atthoff; H. Claeson; A. Heise; R. D. Miller; D. Mecerreyes; R. Jérôme; Ph. Dubois *Macromolecules* **1998**, 31,8691.
- ⁴ M. Husseman; E. E. Malmstrom; M. McNamara; M. Mate; D. Macerreyes. D. G. Benoit; J. L Hedrick; P. Mansky; E. Huang; T. Russell; C.Hawker ; *Macromolecules* **1999**,32,1424.
- ⁵ T.E. Patten; J. H. Xia; T. Abernathy; K. Matyjaszewski *Science* **1996**,272,866.
- ⁶ D. M. Haddleton; C. Waterson; P. J. Derrick; C. B. Jasieczek; A. Shooter *J. Chem. Commun.* **1997**,683.
- ⁷ (a)L. Zhang; A. Eisenberg; *Macromolecules* **1999**,32,2239-49; (b)L. Yu; H. Wang; H. H. Wang; V. S. Urban; K. C. Littrell; P. Thiagarajan *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,122,6855-61; (c) G. Masci , D. Bontempo, N. Tiso; L. Mannina; D. Capitani. *Macromolecules* **2004**,37,4464-73
- ⁸ S. Coca; C. B. Jasieczek; K. L. Brees; K. Matyjaszewski *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1998**,36,1417
- ⁹ (a)X. Zhang; J. H. Xia; K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1998**,31,5167. (b) X. Zhang; K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**,32,1763.
- ¹⁰ X. Zhang; K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1999**,32,3531.
- ¹¹ X. S. Wang; S. F. Lascelles; R. A. Jackson; S. P. Armes *Chem. Commun.* **1999**, 1817
- ¹² T. E. Patten; K. Matyjaszewski *Adv. Mater.* **1998**,10,901.
- ¹³ E. J. Ashford; V. Naldi; R. O'Dell;N.C. Billingham; S. P. Armes *Chem. Commun.* **1999**,1817.
- ¹⁴ M. Yin; W. D. Habicher; B. Voit; *Polymer* **2005**,46,3215-22.
- ¹⁵ A. Saenz-Galindo; H. Maldonado Textle; A. Rosales Jasso; j. R. Torres Lubián *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 676-680.
- ¹⁶ F. Du Prez; W. Van Camp *Macromolecules* **2004**, 37, 6673-6675.
- ¹⁷ I. C. Mc Neill; J. J. Liggett *Polymer degradation and stability*, **1992**,36,291-299